

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-120753

(43)Date of publication of application : 22.09.1981

(51)Int.Cl.

C08L 53/02

C08F 8/46

C08K 3/18

C08K 5/04

(21)Application number : 55-023993

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.1980

(72)Inventor : SAITO AKIRA  
IEMORI AKIO  
MORITA HIDEO

## (54) MODIFIED BLOCK COPOLYMER COMPOSITION AND ITS PREPARATION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a composition useful as an adhesive having improved mechanical characteristics, oil resistance, etc. and low odor-developing and foaming tendency, by adding an unsaturated decarboxylic acid, etc. to a block copolymer of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene compound in the presence of a metallic compound.

CONSTITUTION: (A) 100pts.wt. of a block copolymer composed of 5W97wt% of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene compound, pref. a styrene-butadiene block copolymer is mixed with (B) 0.05W10pts.wt. of one or more compounds selected from univalent, bivalent or trivalent metallic compounds. Simultaneous to or after the addition of the component (B), (C) 0.05W20pts.wt. of an unsaturated dicarboxylic acid or its derivative (pref. maleic acid, etc.) is added to the mixture. If necessary, 0W5pts.wt. of an antigelling agent (e.g. a phenolic compound) is added to the composition before, simultaneous to, or after the addition of the (C) component. The mixture is molten and kneaded at  $\geq 120^{\circ}\text{C}$  to effect the addition reaction of the component (C) to the component (A) and form an ionically crosslinked product. The content of the crosslinked product is pref. 10W100wt%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—120753

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 53/02  
C 08 F 8/46  
C 08 K 3/18  
5/04

識別記号  
CAM  
CAM

庁内整理番号  
7167—4 J  
6946—4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)9月22日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑰ 変性ブロック共重合体組成物およびその製造方法

⑱ 特 願 昭55—23993

⑲ 出 願 昭55(1980)2月29日

㉑ 発 明 者 斎藤章  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

㉒ 発 明 者 家森明夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

㉓ 発 明 者 森田英夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

㉔ 出 願 人 旭化成工業株式会社  
大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

明 細 書

1. 発明の名称

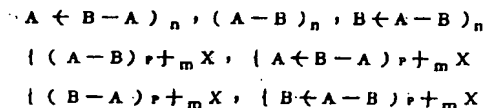
変性ブロック共重合体組成物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (I) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体(a)に、1価、2価または3価の金属化合物から選ばれる1種以上(b)を添加し
- (II) (b)の添加と同時にまたは(b)の添加後に、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体(c)を添加し
- (III) (c)の添加前、(c)の添加と同時にまたは(c)の添加後に、必要に応じてゲル化抑止剤(d)を添加し
- (IV) (a)に(c)を付加せしめることによつて得られるジカルボン酸基またはその誘導体を含む分子単位を結合せしめた変性ブロック共重合体と、金属化合物とを含んで成る変性ブロック共重合体組成物

2. (a)のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体が、ビニル芳香族化合物を5~97重量%含有するものである特許請求の範囲第1項記載の組成物

3. (a)のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体が、下記一般式で表わされる構造である特許請求の範囲第1項記載の組成物



(但し、Aはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、Bは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック、Xは2個以上の官能基を有するカップリング剤の残基、mは2以上の整数、nおよびpは1以上の整数を表わす。)

4. (b)が1価の金属化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物

5. 1価の金属化合物が、1価の金属の水酸化物、カルボン酸基、アルコラートのいずれかである

特許請求の範囲第4項記載の組成物

6. 1価の金属が、ナトリウム、カリウム、リチウムのいずれかである特許請求の範囲第5項記載の組成物
7. (b)が2価の金属化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物
8. 2価の金属化合物が、2価の金属の酸化物、水酸化物、カルボン酸塩、アルコールのいずれかである特許請求の範囲第7項記載の組成物
9. 2価または3価の金属が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛またはアルミニウムのいずれかである特許請求の範囲第8項記載の組成物
10. (a)の100重量部に対して、(b)を0.05~10重量部添加してなる特許請求の範囲第1項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項および第9項のいずれかに記載の組成物
11. (c)の不飽和ジカルボン酸またはその誘導体が、マレイン酸、フマル酸または無水マレイン酸である特許請求の範囲第1項記載の組成物

- 3 -

19. (v)をスクリーン押出機内で行なつたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物
20. 変性ブロック共重合体が、(c)を(a)の100重量部あたり、0.05~5重量部付加させたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物
21. 変性ブロック共重合体に含有されるジカルボン酸基またはその誘導体基の一部ないし全量が、前記金属化合物の一部ないし全量に由来する1価、2価、または3価のいずれかの金属イオンによるイオン性架橋に関与しているものである特許請求の範囲第1項記載の組成物

22. (i) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体(a)に、1価、2価または3価の金属化合物から選ばれる1種以上(b)と添加し
  - (ii) (b)の添加と同時にまたは(b)の添加後に、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体(c)を添加し
  - (iii) (c)の添加前、(c)の添加と同時にまたは(c)の添加後に、必要に応じてゲル化抑制剤(d)を添加し

- 5 -

12. (a)の100重量部に対して、(c)を0.05~20重量部添加してなる特許請求の範囲第1項または第11項記載の組成物
13. (c)に対する(b)の金属原子のモル比が、0.05~5の範囲である特許請求の範囲第1項記載の組成物
14. (d)のゲル化抑制剤が、フェノール系、アミン系、リン系、またはイオウ系のラジカル抑制剤から選ばれる1種または2種以上である特許請求の範囲第1項記載の組成物
15. (d)のゲル化抑制剤が、2種または3種のラジカル抑制剤を組合せたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物
16. (a)の100重量部に対して、(d)を0~5重量部添加してなる特許請求の範囲第1項、第14項、または第15項記載の組成物
17. (v)を(a)の熔融状態で行なつたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物
18. (v)を170~250℃で行なつたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物

- 4 -

(iv) 次いで(a)に(c)を付加せしめること

を特徴とする、ジカルボン酸基またはその誘導体を含有する分子単位を結合せしめた変性ブロック共重合体と、金属化合物とを含んで成る変性ブロック共重合体組成物の製造方法

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、重合体組成物およびその製造方法に関する。更に詳しくは、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体にジカルボン酸基またはその誘導体基を結合せしめた変性ブロック共重合体と、金属化合物とを含有する組成物およびその効果的な製造方法に関する。

ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体、特にスチレン-ブタジエンブロック共重合体や、ブタジエン-イソブレンブロック共重合体は、近年注目を集めている高分子材料である。

上記のスチレン-ブタジエンブロック共重合体のうち、スチレン含有量が比較的低いものは熱可塑性エラストマーの性質を有し、加硫ゴムのゴム

- 6 -

弾性と熱可塑性プラスチックの加工性の利点をもつ材料として、靴底等の成形材料や、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の改質剤やその他の用途に用いられている。

かかる熱可塑性エラストマーのスチレン-ブタジエンブロック共重合体の例としては、商品名「タフブレン®」(旭化成工業製)、「ソルブレン®T」(日本エラストマー製)、「クラトン®」(シエル化学製)などが知られている。

また、スチレン含有量が比較的多いブロック共重合体は透明な耐衝撃性樹脂であり、商品名「K-レジン®」(フィリップス・ベトロリウム製)、「クリアレン®」(電気化学製)などが知られており、シート、フィルム、中空成形品などの包装材料、包装容器などを中心とした分野に使用されている。

しかし、上記熱可塑性エラストマーのブロック共重合体は、加硫ゴムに比べて耐油性や耐熱性に劣ること、また樹脂状のものも含めて極性の重合体との相溶性が悪く、それらとの組成物が十分に

- 7 -

かる方法による場合は、溶剤の分離等の多段階の工程を必要とし、工程が複雑であつて工業的に不利であること、金属化合物の分散性が不十分で組成物物性が良くないこと、などの問題点があつた。更にこれらの技術では、引張強度等の成形材料として必要な機械的特性に関しては、何ら示されていない。

本発明は以下に示すような製造方法を採用することにより、上記方法および組成物に関する欠点をも解決するものであり、本発明の組成物は上記先行技術に示される接着剤等の用途分野にのみならず、各種成形材料の用途に使用可能な機械的特性を有した熱可塑性組成物である。

本発明は

- (I) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体(a)に、1価、2価または3価の金属化合物から選ばれる1種以上(b)を添加し
- (II) (b)の添加と同時にまたは(b)の添加後に、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体(c)を添加し

- 9 -

改質されたものになりにくい、などの欠点を有していた。かかる状況下において、本願発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ブロック共重合体を不飽和ジカルボン酸類によつて改質する方法において、1~3価の金属化合物を添加した条件で、変性反応を行なわせることによつて得られる変性ブロック共重合体組成物が、すぐれた特性を有する組成物であり、またその製造方法が従来の製造方法に比べて工業的に有利なものであることを見出し、本発明をするに至つた。

本発明に関連する技術として特開昭50-56427号公報に示される、ゴム展開油の存在下にビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物に無水マレイン酸を反応させる方法や、特開昭55-13720号公報に示される、溶液状態で特定構造のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体に、無水マレイン酸系化合物を反応させる方法で変性された共重合体を得た後、1価、2価などの金属化合物、その他を加えて得られる接着剤、粘着剤用途の樹脂ないし組成物がある。か

- 8 -

- (III) (c)の添加前、(c)の添加と同時にまたは(c)の添加後に、必要に応じてゲル化抑止剤(d)を添加し
- (IV) (a)に(c)を付加せしめることによつて得られるジカルボン酸基またはその誘導体を含む分子単位を結合せしめた変性ブロック共重合体と、金属化合物とを含んで成る変性ブロック共重合体組成物、およびその製法に関するものである。

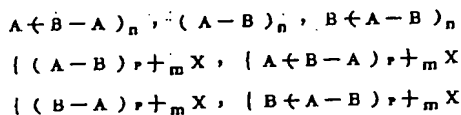
以下、本発明に関して詳しく述べる。

本発明の(a)であるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック(ブロックA)を1個以上、好ましくは2個以上有し、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック(ブロックB)を1個以上有するものである。そのビニル芳香族化合物の含有量は、一般には5~97重量%、好ましくは10~90重量%の範囲である。上記量が5重量%未満では、熱可塑性エラストマーとしての引張強度が不十分であり、一万97重量%を超えるものは、熱可塑性樹脂としての耐衝撃性が劣っている。なお、上記量が約70

- 10 -

重量%以下のブロック共重合体は、エラストマー状であり、また約70重量%を超えるものは樹脂状であり、これらビニル芳香族化合物の含有量による特性の相違は、本発明の組成物となつた後も維持される。

本発明で用いるブロック共重合体の例としては、下記構造で表わされる構造のものがあげられる。



(但し、Aはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、Bは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック、Xは2個以上の官能基を有するカップリング剤の残基、mは2以上の整数、nおよびpは1以上の整数を表わす。)

これら各種の異なつた構造を有するブロック共重合体は、その機械的強度、熔融流動特性、他の重合体に対する補強効果等、各々いくつかの特徴を有しているものである。

上記ブロック共重合体において、ブロックAと

- 11 -

~300,000、好ましくは5,000~100,000の範囲であり、ブロック共重合体全体の数平均分子量は、10,000~500,000、好ましくは20,000~300,000であり、分子量分布は1.01~1.0である。

また、共役ジエン化合物としてブタジエンを用いた場合は、ブロック共重合体のブタジエン部分のマイクロ構造の1,2-ビニル結合の含有量が7~50モル%であることが好ましい。

さらにブロック共重合体の分子構造は前記の如く、直鎖状、分岐状、放射状あるいは、これらの任意の組合せのいずれでもよい。以上に述べたブロック共重合体のポリマー構造の条件は、変性ブロック共重合体が本発明の効果を達成するために好ましい条件である。

前記ブロック共重合体は、例えばヘキサシ、トルエン等の不活性炭化水素溶媒中で、ブチルリチウム等の有機リチウム化合物を重合触媒として重合することにより得ることができ、更に上記方法で得られる、リチウム活性末端を有するブロック共重合体を、多官能カップリング剤、たとえば四

- 13 -

ブロックBの重量比は、A/Bが10/90~90/10の範囲が好ましい。

また、ブロックAにおいて、ビニル芳香族化合物の含有量は60重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは100重量%であり、一方、ブロックBにおいては、ビニル芳香族化合物の含有量は40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。各ブロックにおいて、少量成分の分布は、ランダム、テーパード、一部ブロック状またはそれらの組合せでもよい。各重合体ブロックが2個以上である場合は、同じ構造でも異なる構造でもとり得る。

ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等があり、共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等がある。本発明のブロック共重合体としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体が好ましい。

ブロックAおよびBの、数平均分子量は1,000

- 12 -

塩化ケイ素、ジビニルベンゼン等と反応させることにより、分岐状、放射状(ラジアル)のブロック共重合体を得ることができる。その他、いかなる製造方法で得たブロック共重合体であつても、前記限定の範囲内のものであれば、本発明の変性ブロック共重合体として使用することができる。上記ブロック共重合体は単独もしくは2種以上のものを組合せて使用することができる。

つぎに、本発明の(b)は、1価、2価または3価の金属化合物から選ばれる1種以上である。かかる金属化合物は、周期律表のI族、II族、III族、IV族およびV族の金属であつて、1~3価の原子価の金属イオンを生成するものであり、それらの金属イオンとしては、 $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  などが挙げられる。

前記化合物は、各金属の酸化物、水酸化物、カルボン酸塩、アルコール、キレート化合物、有機金属化合物などである。

これら金属化合物として1価の金属、例えば、

- 14 -

ナトリウム、カリウム、リチウム等の水酸化物、カルボン酸塩、アルコールを使用した場合は、後述する変性ブロック共重合体のイオン性架橋は比較的速く進行する。

一方、2価または3価の金属、例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム等の酸化物、水酸化物、カルボン酸塩、アルコールを使用した場合は、変性ブロック共重合体のイオン性架橋は、その反応速度を調節することにより、成形時加工性を有し、後に十分な特性を有するものとして行うことができる。2価の金属化合物の中でも、マグネシウムの化合物、特に酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムは組成物の透明性に関して好ましいものである。

本発明の(1)は(a)に(b)を添加する工程であり、その際、(b)は(a)に各種方法で添加するが、例えば粉末状、ペレット状の(a)に、粉末状の(b)を加えて混合するか、ミキシングロール等で(b)を(a)に加えることが好ましい。

(b)はその合計量として、(a)の100重量部に対し

- 15 -

部未満では改質の効果はほとんどなく、逆に20重量部を超えると変性反応が行ないにくく、さらに得られた組成物の加工性等に問題を生じる。

更に、前記した(b)の金属原子の(c)に対するモル比は、(b)/(c)が0.05~5、好ましくは0.1~3の範囲であることが、得られる組成物の機械特性と加工性のバランスのために良好である。

本発明の工程(1)において、(c)は前記(b)の添加と同時に、または(b)の添加後に(a)に添加される。

(c)は粉末状または、更に分散性を良好にするために、アセトン等の揮発性の溶媒に溶解して、ペレット状または粉末状の(a)に添加することが好ましい。

つぎに、本発明の(d)は、必要に応じて(a)に添加されるゲル化抑制剤である。かかる化合物は後述する(4)において、(a)に(d)を付加せしめるにあつて、加熱や高剪断力によつて発生するラジカルを抑制し、得られる組成物の溶融粘度の上昇や、ゲルの生成を防止するために有効なものであり、本発明において添加することが好ましい。かかる機

- 17 -

能を有する化合物としては、公知のゲル化防止剤、酸化防止剤、安定剤等と称される各種化合物があり、例えばフェノール系、アミン系、リン系、イオウ系のゲル化抑制剤等がある。これらは単独でも効果があるが、二成分を組合せるのが好ましく、更に三成分を組合せることが好ましく、特にフェノール系のゲル化抑制剤、リン系のゲル化抑制剤および他の一成分のゲル化抑制剤からなる三成分を組合せることが特に好ましい。上記フェノール系ゲル化抑制剤の例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリテンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、n-オクタデシル- $\beta$ -(4'-ヒドロキシ3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート等が挙げられる。リン系ゲル化抑制剤としては、トリ(ノニルフェニル)フォスファイト、トリデシルフォスファイト、ジステアリルペンタエ

つぎに本発明の(c)は、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体である。かかる化合物は、後の(4)において、(a)に付加せしめることによつて、変性ブロック共重合体のジカルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位となるものである。

上記不飽和ジカルボン酸またはその誘導体の例としてはマレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などや、これらジカルボン酸の酸無水物、モノエステル、ジエステルなどがあり、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸が好ましいものである。

これら(c)は、(a)の100重量部に対して0.05~20重量、好ましくは0.1~10重量部、更に好ましくは0.1~5重量部<sup>記</sup>添加される。上記量が0.05重量

- 16 -

能を有する化合物としては、公知のゲル化防止剤、酸化防止剤、安定剤等と称される各種化合物があり、例えばフェノール系、アミン系、リン系、イオウ系のゲル化抑制剤等がある。これらは単独でも効果があるが、二成分を組合せるのが好ましく、更に三成分を組合せることが好ましく、特にフェノール系のゲル化抑制剤、リン系のゲル化抑制剤および他の一成分のゲル化抑制剤からなる三成分を組合せることが特に好ましい。上記フェノール系ゲル化抑制剤の例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリテンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、n-オクタデシル- $\beta$ -(4'-ヒドロキシ3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート等が挙げられる。リン系ゲル化抑制剤としては、トリ(ノニルフェニル)フォスファイト、トリデシルフォスファイト、ジステアリルペンタエ

- 18 -

リスリチルジフオスファイト等が挙げられる。また他のゲル化防止剤としては、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1-アミノ-2-ナフトール、1-ニトロ-2-ナフトール等のナフトール系ゲル化抑制剤、トリメチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、 $p$ -フェニレンジアミン、メルカプトエチルアミン、 $N$ -ニトロソジメチルアミン、フェノチアジン、1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリンなどのアミン系ゲル化抑制剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジラウリルサルファイト、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールの金属塩、ジエチルキサントゲンスルフィドなどのイオウ系ゲル化抑制剤、ハイドロキノン等のキノン系ゲル化抑制剤、尿素系ゲル化抑制剤などがあり、他の化合物でもこれらと同等の効果があれば使用できる。

但し、ジカルボン酸またはその誘導体基と反応して、変性ブロック共重合体がゲル化をおこす

- 19 -

化合物と反応してカルボキシルイオン化し、金属イオンによつてイオン性架橋したイオン性架橋物が生成する。本発明の組成物は上記イオン性架橋物を含有することが望ましく、その量は10~100重量%であり、目的に応じて調節することができる。この際、金属化合物の一部は未反応のまま残存するか、またはブロック共重合体と反応しなかった不飽和ジカルボン酸若しくはその誘導体と反応したものとなり、これらは、例えば充てん剤としての効果を有することもできる。

上記、付加反応ないしカルボキシルイオン化によるイオン性架橋は、赤外線スペクトルによつて確認またはその量を把握することが可能である。

前記(Ⅳ)の工程は、(a)、(b)、(c)および必要に応じて加えられた(d)を、溶媒に溶解した状態または、(a)が溶融する温度範囲、すなわち一般には120℃以上、好ましくは150~300℃、更に好ましくは170~250℃の温度の(a)~(d)混合物の溶融混合条件下で実施できる。特に、工業的見地に於ては、例えば単軸ないしは多軸のスクリュ-押出機、射

化合物を使用することは好ましくない。

これらゲル化抑制剤は、その合計量としてブロック共重合体100重量部あたり0~5重量部、好ましくは、0.001~3重量部添加される。

本発明の(Ⅳ)の工程の(d)の(a)への添加は、前記(c)の添加前、(c)の添加と同時にまたは(c)の添加後のいずれかに行なわれる。(d)は粉末状、または更に分散性を向上させるために、揮発性の溶媒に溶解し粉末状ないしはペレット状の(a)に添加する方法が好ましい。また、ミキシングロール等であらかじめ、(a)に(d)を添加してもよい。

つぎに、本発明の(Ⅴ)は、(a)のブロック共重合体に(c)の不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を付加せしめる工程である。かかる工程において、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体が、その活性な二重結合の位置でブロック共重合体の共役ジエン部分に結合した、変性ブロック共重合体が生成する。上記工程において、変性ブロック共重合体に含有されるジカルボン酸またはその誘導体基の一部または全量は、系中に存在する前記の金属

- 20 -

出成形機、パンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロール中などの混合機内部において溶融状態で(Ⅴ)を実施する方法が、溶解および溶媒の除去等を必要とせず、好ましいといえる。但し、溶液中における反応でも本発明の組成物を得ることができるのはいうまでもない。さらに、(Ⅴ)の工程においては、反応を促進するために、極めて少量のアゾ系やパーオキサイド系のラジカル開始剤を添加してもよいが、その量は組成物がゲルを生成しない範囲でなければならない。また、(Ⅴ)は真空または窒素雰囲気下で実施することが好ましい。

(c)の(a)への付加量は、(c)の添加量、温度および反応時間によつて調節できる。

また(Ⅴ)を押出機内で実施する場合は、メルトゾーン以降の温度が、好ましくは180~240℃、滞留時間30~500秒、好ましくは45~300秒の範囲、剪断速度が180 sec<sup>-1</sup>以下、好ましくは120 sec<sup>-1</sup>以下であることが、良好な特性を有する組成物を得るために望ましい。

なお、上記剪断速度は S. P. E. Journal, June

- 22 -



(1967)53頁に示される方法で計算した値である。

また、上記で得られた変性ブロック共重合体はジカルボン酸基またはその誘導体基を含む分子単位を、ブロック共重合体1分子あたり1個以上、かつ、ブロック共重合体100重量部あたり、好ましくは0.05~10重量部、更に好ましくは0.1~5重量部、付加せしめることが、良好な機械特性および加工性を有する組成物とするために必要である。

更に、未変性ブロック共重合体のメルト・インデックス(M・I)<sub>0</sub> (JIS-K-6870、荷重5kg、温度200℃)と、本発明の組成物のメルト・インデックス(M・I)<sub>1</sub>との比、 $(M・I)_1 / (M・I)_0 = 0.005 \sim 2$ 、好ましくは0.01~1.5の範囲が、組成物が流動性を保持するために必要である。

さらに本発明の組成物は、そのトルエン不溶分が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下がよい。但し、イオン性架橋物を含有する場合は、酸処理等によつて架橋を分解した後、上記を測定を

- 23 -

常に有利な、従来法に比べて進歩したプロセスであるといふことができる。

さらに本発明においては、(a)として本発明で用いるブロック共重合体<sup>と</sup>を、ポリステレン系重合体との組成物を使用することができる。かかるポリステレン系重合体は、一般用ポリステレン、ゴム成分を含有する耐衝撃性ポリステレン、ステレン-アクリロニトリル共重合体などである。上記(a)の組成物は、ブロック共重合体/ステレン系重合体=10/90~100/0(重量比)のものが使用される。ポリステレン系重合体は2種以上を組合せてもよい。ポリステレン系重合体の存在により、本発明で得られる組成物のいくつかの性質、例えば剛性、流動特性、耐熱性等を改良または変化させることが可能である。

本発明の組成物の特徴は、前記したイオン性架橋を含有することによつて、従来のブロック共重合体ないしは変性ブロック共重合体に比べ、機械的物性が、特にビニル芳香族化合物含有量が比較的少ないエラストマー状のものでは引張強度、硬

- 25 -

するものとする。

前述した如く、本発明において(b)として用いる金属化合物の種類、量および(v)工程の条件によつて、本発明の組成物の特性は一定の範囲内で変化するものである。

(b)の添加量の増大に伴ない本発明の組成物は機械特性、耐油性が良好となり、溶融粘度は高くなる傾向にある。

つぎに、本発明の組成物の製造方法は、既に述べた如く、非常に短縮された工程によつて、本明細書に記載されるような有用な組成物を得ることができる、画期的な製造方法である。さらにその特徴として、特に溶融状態において本発明の方法を採用した場合、(b)を存在させなかつた場合と比較して、(v)の工程によつて得られる溶融した組成物から発生する未反応の無水マレイン酸等の臭いや、未反応物に起因すると思われる発泡現象が非常に少なくなることを挙げることができる。このように本発明の変性ブロック共重合体の製造方法は、得られる組成物の有用性を共に、工業的に非

- 24 -

さ等が、また樹脂状のものでは耐衝撃性、剛性等が改良される。また、他の改良される特性としては、耐油性、耐熱性等の共重合体<sup>本</sup>体の物性のほか、ポリステレン、耐衝撃性ポリステレン等のステレン系重合体や、ナイロン、ポリエステル等の極性重合体との組成物が、優れた特性を有するものとなる。

更に前述の如く、金属化合物の種類およびそれらとジカルボン酸基等とのモル比を調節することによつて、(v)の工程の終了時には十分な流動性を有し、熱水処理した後や時間の経過した後は、イオン性架橋が進行して、耐油性、耐熱性の良好な組成物とすることができる。かかる金属化合物としては2価の金属の酸化物、水酸化物が好ましい。更に本発明の組成物はあらかじめ金属化合物を系内に分散させてあるため、無水マレイン酸等を反応させた後に、金属の化合物を加え混合しイオン性架橋させる従来の方法に比べて、金属化合物の分散性、すなわちイオン性架橋に關与する金属イオンの分散が良く、本発明の組成物は好まし

- 26 -

い物性を保持することができる。

更に本発明の組成物の特徴として、各種金属、各種熱可塑性重合体、未加硫ゴムおよび加硫ゴム、紙、ガラス等の材料との接着性が良好なことが挙げられる。

上記金属の例としては、鉄、アルミニウム、銅、すず、亜鉛等およびそれらを含む合金があり、熱可塑性重合体としては、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂などのポリスチレン系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ1,2-ブタジエン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、などのポリオレフィン系重合体、塩素化ポリオレフィン、アイオノマーなどの変性ポリオレフィン系重合体、ポリアミド系重合体、熱可塑性ポリエステル系重合体、ポリアセタール系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、ポリ塩化ビニリデン系

- 27 -

層物として利用できる。

本発明の組成物には、カーボンブラック、ガラス繊維などの無機充填剤や、強化剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、難燃剤、滑剤などを配合することができる。

また本発明の組成物は、前述の如くそれ自身有用な材料であるにのみならず、更に各種熱可塑性重合体、未加硫ゴムおよび熱硬化性樹脂との組成物とすることで、有用な複合材料とすることができる。

そのような熱可塑性重合体の例としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、1,2-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体のイオン性架橋物(アイオノマー)、エチレン-ビニルアルコール共重合体、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレンなどのポリオレフィン系重合体

- 29 -

重合体、ポリアクリロニトリル系重合体、ポリビニルアルコール系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリ酢酸ビニル系重合体などを挙げることができる。また未加硫ゴム、加硫ゴムとしてはポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ポリクロロブレンゴム、シリコンゴムおよびそれらにカーボンブラック、オイル等を加えた組成物等が挙げられる。また紙としては、セロハン、クラフト紙、硫酸紙なども含まれる。

そして本発明の組成物は、上記接着性の特徴を生かして、接着剤または多層積層物の接着層などとして使用できる。また本発明の組成物のうち樹脂状のものは、その機械的特性と接着性を生かして、他の特殊機能、例えばナイロン、ポリエチレンテレフタレート、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリル系重合体などのガスバリアー性等を有する特定の樹脂との、二層の積

- 28 -

一般用ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ABS樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、MBS樹脂などのスチレン系重合体、ポリアクリレート系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体(軟質のものも含む)、ポリ塩化ビニリデン系重合体、ナイロン-6、ナイロン-66等のポリアミド系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリアセタール系重合体、熱可塑性ポリウレタン系重合体等が挙げられる。

未加硫ゴムとしては、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ポリウレタンゴムなどが挙げられる。

- 30 -

また、熱硬化性樹脂の前駆物質としては、フェノール樹脂、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、熱硬化性ポリウレタン、キシレン樹脂、ケトン樹脂、などの前駆物質が挙げられる。本発明の組成物とこれらの前駆物質とを混合した後、硬化させることにより、補強された熱硬化性重合体組成物を得ることができる。

本発明の組成物は、例えば成型用材料として単独または前記の各種組成物で、多種多様の用途に使用することが可能である。それらの用途としては、ゴム状を呈する物は、例えば、はきもの、ベルト、ホース、チューブ、工業用品、玩具、日用品、スポンジ、パッキン等の従来のゴムと同様な用途があげられ、また樹脂状の物は、例えばフィルム、シートあるいは成型品として、包装材料、自動車部品、電機部品、工業用部品、日用品、玩具等の用途があげられる。上記の各種製品は、圧縮成型、押出成型、射出成型などの成型法によつて成形することができ、また、発泡体等加工しても使用できる。

- 31 -

れる。

・ポリマー構造： $B_1-S_1-B_2-S_2$ （直鎖状）

$B_1=18$ 重量%  $[B]/[S]=16/2$ （テープード）

$S_1=17$ 重量%  $[B]/[S]=0/17$

$B_2=49$ 重量%  $[B]/[S]=46/3$ （テープード）

$S_2=16$ 重量%  $[B]/[S]=0/16$

ただし、 $B_n$ はブタジエンを主体とする重合体ブロック、 $S_n$ はスチレンを主体とする重合体ブロックをそれぞれ示し、整数 $n$ は分子鎖に沿つた順序を表わす。また、 $[B]$ はブタジエン含有量（ブロック共重合体全体に対する重量%）、 $[S]$ はスチレン含有量（ブロック共重合体全体に対する重量%）を示す（以下、同様な表記をする）。

・スチレン含有量：38重量%

・ブロック・スチレン含有量：33重量%

・重量平均分子量( $M_w$ )：81,000

・数平均分子量( $M_n$ )：62,000

・メルト・インデックス：11.0 g/10 min

(JIS-K-6870, 荷重5Kg, 200℃)

なお試料1にはあらかじめ安定剤として、BHT

- 33 -

更に前述の如く、各種金属、重合体との二層以上の多層の積層物とし、或いはホットメルト型の接着剤としても使用することが可能である。

以下、実施例に従つて本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に制限するものではない。

実施例1~11（および比較例1, 2）

以下に示すスチレン-ブタジエンブロック共重合体を(a)として用い、(b)として酸化マグネシウムを、(c)として無水マレイン酸を、(d)としてBHT（ブチルハイドロキシトルエン）、TNP（トリノニルフェニルフォスファイト）、フェノチアジンの混合系を用い、20mm押出機（フルフライト型スクリュー、 $L/D=22$ ）を使用して、変性ブロック共重合体と金属化合物を含有する組成物を得た。使用したスチレン-ブタジエンブロック共重合体（試料1）は、ヘキサン溶液中において、 $\eta$ -ブチルリチウムを重合触媒として重合することによつて得た重合体であり、重合方法および各種分析結果より、下記の構造を有しているものと考えら

- 32 -

を試料1の100重量部あたり0.3重量部、TNPを0.3重量部添加してある。（なお以下に示す重量部はとくに断わらない限りブロック共重合体100重量部に対する量である。）

2種の安定剤を含む試料1のペレットに対し、0.5重量部の酸化マグネシウムを添加してヘンシェルミキサーで混合し、さらにこの混合物に2.5重量部の無水マレイン酸と0.1重量部のフェノチアジンとを10重量部のアセトンに溶解した溶液を加え混合した後、望素パージすることによりアセトン除去し、反応用の混合物とした。この混合物を前記押出機に供給し、望素雰囲気下で以下に示す条件で反応を行なつた。

押出機の温度等

シリンダー $C_1$  210℃

（スクリュー先端より12Dの部分）

シリンダー $C_2$  210℃

（スクリュー先端より5Dの部分）

ダイ 200℃

スクリュー回転数 35 rpm

- 34 -

シリンダー内滞留時間

150秒

得られた組成物は120℃で減圧乾燥し、ジカルボン酸無水物基を含有する変性ブロック共重合体と金属化合物を含む実施例1の組成物を得た。

なおこの反応において、得られた溶融状態の組成物からは、未反応の無水マレイン酸の臭いはほとんどなく、また発泡も観察されなかつた。

また第1表に示す各種ブロック共重合体およびポリスチレンを用い、第2表の示す如き条件により、実施例2-10の変性ブロック共重合体組成物を得た。第2表に示されない条件は実施例1とほぼ同じである。

また、金属化合物を存在させない例として、比較例1, 2を示した。比較例1, 2の製造方法においては、無水マレイン酸の臭いおよび未反応物に起因する発泡があつた。

第2表に示す結果により、本発明の組成物の製造方法によれば、トルエン不溶分が少なく、またメルト・インデックスが保持された変性ブロック共重合体組成物を得られることが明らかである。

更に、(a)としてブロック共重合体とポリスチレンとの組成物を用いても、単独のブロック共重合体と同様に変性されたブロック共重合体を含有する組成物が得られる。

以下余白

- 35 -

- 36 -

第 1 表

試料番号	I	II	IV	V	VI
ブロックの配列	$(S_1-B_1)_n, Si$ (放射状)	$S_1-B_1-S_2$ (直鎖状)	$S_1-B_1-S_2$	$S_1-I_1-S_2$	S
ポリマーの構造	各ブロックの重量 構造 モノマー含有量 $S_1=7.5$ 重量% $((B)/(S)=0/7.5)$ $B_1=17.5$ 重量% $((B)/(S)=17.5/0)$ $S_1-B_1-Li$ の 活性ポリマーを $SiCl_4$ でカップ リング	$S_1=8$ 重量% $((B)/(S)=0/8)$ $B_1=80$ 重量% $((B)/(S)=80/0)$ $S_2=12$ 重量% $((B)/(S)=0/12)$	$S_1=35$ 重量% $((B)/(S)=0/40)$ $B_1=30$ 重量% $((B)/(S)=20/10)$ ランダム $S_2=35$ 重量% $((B)/(S)=0/35)$	$S_1=7$ 重量% $((I)/(S)=0/7)$ $I_1=86$ 重量% $((I)/(S)=86/0)$ $S_2=7$ 重量% $((I)/(S)=0/7)$	一般用ポリスチレン スタイロン®683 (旭ダウ製)
ステレン含有量 (重量%)	30	20	80	14	100
メルト・インデックス (g/10min)	7.7	1.3	5.2	10.4	2.3

但し、(I)=インブレン含有量(ポリマー全体に対する含有量)

$I_n$ =インブレンを主体とする重合体ブロック

- 37 -

第 2 表

項 目	実験番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2
a 試料番号		I	I	I	I	II	IV	V	I/V	I/V	IV/V	II/V	I	IV
量 (重量部)		100	100	100	100	100	100	100	80/20	20/80	70/30	30/70	100	100
b 金属化合物種類		MgO	CH <sub>3</sub> ONa	MgO	ZnO	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	MgO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Ba(OH) <sub>2</sub>	—	—
量 (重量部)		0.25	0.15	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.3	0.5	1.0	0.5	—	—
c 無水マレイン酸 (重量部)		2.5	2.0	2.5	2.5	1.0	3.0	2.5	2.5	2.0	2.5	2.0	2.5	2.5
(d <sub>1</sub> ) BHT (重量部)		0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.5	0.24	0.06	0.21	0.25	0.3	0.3
(d <sub>2</sub> ) TNP (重量部)		0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0	0	0.24	0.06	—	0.1	0.3	—
(d <sub>3</sub> ) フェノチアリン (重量部)		0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1
その他の添加剤 (n)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	AIBN 微量	—	—	—	—
	量 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—
添加順序		a+d <sub>1</sub> +d <sub>2</sub> ↓ b ↓ c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> +d <sub>2</sub> ↓ d <sub>3</sub> ↓ b+c	a+d <sub>1</sub> +d <sub>2</sub> ↓ b+c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> +d <sub>2</sub> ↓ b+c ↓ d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> +d <sub>3</sub> ↓ b+c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> ↓ b+c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> ↓ b ↓ c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> +d <sub>2</sub> ↓ b ↓ c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> +d <sub>2</sub> ↓ b ↓ c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> ↓ b ↓ c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> +d <sub>2</sub> ↓ b ↓ c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> +d <sub>2</sub> ↓ c+d <sub>3</sub>	a+d <sub>1</sub> ↓ d <sub>3</sub> ↓ c
シリンダー (O <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> ) の温度 (°C)		210/210	210/210	230/230	210/210	210/210	230/230	200/200	210/210	200/200	220/220	200/200	210/210	230/230
反応 無水マレイン酸付加量 (重量部)		0.85	0.86	1.55	0.63	0.36	0.94	1.15	0.65	1.27	0.88	0.47	0.78	0.97
酸 ノルト-インデックス (P/10 min)		7.2	3.3	2.8	4.2	0.4	2.5	12.1	7.5	2.1	1.4	4.3	8.1	3.1
果 トルエン不溶分 (重量%)		0.03	0.01	0.14	0.05	0.05	0.08	0.15	0.04	0.24	0.08	0.02	0.04	0.10

※ イオン性架橋した量も含む 原料 酸で架橋を解離、200 ノブシユバシ 原料 酸 アジビスイソブチロニトリル

— 38 —

第 3 表に代表的なエラストマー状の組成物の圧縮成形品の物性値を示す。なお実施例 1-1、実施例 3-1 はイオン性架橋を進行させるために、熱水処理を行なっている。また比較例 1-1 は、比較例 1 の変性ブロック共重合体に、ナトリウムメチラートを添加して金属架橋した試料である。

第 3 表に示される如く、本発明の組成物は、比較例 1 の変性ブロック共重合体、試料 1 の未変性ブロック共重合体に比べて機械強度、耐油性が改良されているばかりでなく、実施例 2 と比較例 1-1 とにおいて比較される如く、変性後にイオン性架橋した組成物よりも、流動性が良く、物性値も同等以上である。

また第 4 表に示す如く、樹脂状の変性ブロック共重合体組成物においても、本発明の組成物は比較例の変性ブロック共重合体、未変性ブロック共重合体に比べ、耐衝撃性、引張強度、耐熱性等が改良されている。

以下余白

第 3 表

項 目 \ 番 号	実 施 例 1-1	実 施 例 2	実 施 例 3-1	実 施 例 8	比 較 例 1	比 較 例 1-1	試 料 1
メルト・インテックス ( $g/10min$ )	1.5	3.3	0.7	6.5	8.1	2.1	11.0
硬 さ (JIS)	85	85	85	89	83	84	81
300%引張応力 ( $kg/cm^2$ )	44	37	57	4	25	36	21
引張強度 ( $kg/cm^2$ )	210	207	235	165	158	197	143
破断時伸び (%)	900	910	850	810	1020	910	1050
耐油性 * 重量増加率 (%)	50	51	45	37	60	54	74
備 考	熱水(90℃) 2時間処理		熱水(90℃) 2時間処理	ポリスチレン との組成物	変性ブロッ ク共重合体	比較例1に $CH_3ONa$ を 0.15重量 部添加	未変性ブロッ ク共重合体

\* JIS 3号オイル浸漬24時間

- 40 -

第 4 表

項 目 \ 番 号	実 施 例 6-1	実 施 例 9	比 較 例 2	試 料 N
メルト・インテックス ( $g/10min$ )	1.3	2.1	3.1	5.2
アイソット衝撃強度 ( $kg \cdot cm/cm$ ノッチ)	3.3	6.3	2.6	2.1
引張降伏強度 ( $kg/cm^2$ )	302	252	287	276
ヘイズ* (%)	8.5	—	4.5	3.8
ピカット軟化点(℃)	104.8	103.5	102.0	101.5
備 考	熱水(90℃) 2時間処理		変性ブロッ ク共重合体	未変性ブロッ ク共重合体

\* 0.3mmシンナー

- 41 -

さらに本発明の組成物の接着性について把握するため、第5表に示す各種材料の間に、実施例1の組成物および、比較のために試料Iをはさみ、プレスで圧着し、T字はくり強度を測定した。

第5表に示す結果の如く、本発明の組成物は未変性ブロック共重合体に比較して、各種材料との接着性が良好である。

第 5 表

項 目 \ 試料番号	実施例1	試料I (未変性物)
十字はくり強度* ( $kg/25mm$ )		
アルミニウム	15.4	4.7
耐衝撃性ポリスチレン	測定不可 (基材破壊)	測定不可 (基材破壊)
ナイロン-6	10.4	1.5
ポリ塩化ビニル	5.4	0.4
エチレン-ビニルアルコール共重合体	9.4	1.4
ポリウレタン	7.8	2.4
高密度ポリエチレン	4.6	2.1
ポリエチレンテレフタレート	4.9	0.2

\* JIS-K-6854に準ずる

特許出願人 旭化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**